

⑨ 日本国特許庁 (J P) ⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-88055

⑬ Int. Cl.⁸ ⑭ 特許出願番号 ⑮ 公開 平成4年(1992)3月19日
 C 08 L 71/12 9167-4J
 B 32 B 15/08 7148-4F
 6122-4F
 C 08 K 5/2477
 // C 08 F 295/02 MRS 6917-4J

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全27頁)

⑯ 発明の名称 硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、並びにこれを用

いた複合材料および積層体

⑰ 特 願 平2-201204

⑱ 出 願 平2(1990)7月31日

⑲ 発 明 者 片 寄 照 雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株
 式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 野崎 誠也

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、並びにこれを用いた複合材料および積層体

2. 特許請求の範囲

1) (a) 下記一般式 (I) から実質的に構成される硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂であつて、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が 0.1モル%以上 100モル%以下である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂と

平均置換率＝

$$\frac{\text{アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

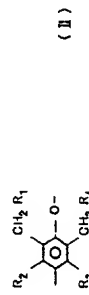
(b) トリアリルシロキサンレートおよび/または

トリアリルシロキサンレート

と含有する樹脂組成物であり、(a)と(b)との

和を基準として (a)成分が98～40重量%、(b)成分が2～60重量%である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

Q'—(—CH₂—J'—H)_n (I)
 (式中、mは3～6の整数であり、J' は一般式



(ここで、R₁、R₂、R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R₁～R₄ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ R₁～R₄ は同一でも異なっているよい。)

で置換される単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂であり、Q' は一分子中に3～6個のフェニル性水素基を持ち、フェニル性水素基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する3～6官能性フェニル化合物の残基 Q および/ま

たは、アリル基および/またはプロパルギル基で置換された Q を表わし、Q' と結合した3～6のポリフェニレンエーテル単位は同じでも異なっているよい。)

2) 硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.5モル%以上50モル%以下である請求項1記載の硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

3) クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成る硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、①2-メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェニール、④2,4,6-トリメチルフェニール、および⑤トリアリルシロキサンレートおよび/またはトリアリルシロキサンレートが熱分解性生成物として生成し、かつこれら①～⑤のピーク面積比が次の不



(ここで、R₁、R₂、R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R₁～R₄ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ R₁～R₄ は同一でも異なっているよい。)

4) 硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化性複合材料であつて、硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が、(a)下記一般式 (I) から実質的に構成される硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂であつて、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が 0.1モル%以上 100モル%以下である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂と

等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

(ここで (1)、(2)、(3)、(4) および (5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をクロホルムにより23℃で12時間処理したときのクロホルム抽出率から決定されるクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01重量%以上5重量%以下であり、かつ該クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式 (II) で表わされる単位および、トリアリルシロキサンレートおよび/またはトリアリルシロキサンレートを含むことを特徴とする硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

平均置換率＝

$$\frac{\text{アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

(b) トリアリルシロキサンレートおよび/または

トリアリルシロキサンレートとを含有しており、(a)と(b)との和を基準として (a)成分が98～40

重量%、(b)成分が2～60重量%であることを特徴とする硬化性複合材料。

Q'—(—CH₂—J'—H)_n (I)
 (式中、mは3～6の整数であり、J' は一般式



(ここで、R₁、R₂、R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R₁～R₄ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ R₁～R₄ は同一でも異なっているよい。)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテルであり、Q' は一分子中に3〜6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する3〜6個のフェニレンエーテル単位が結合した3〜6の置換されたQを有し、Q' と結合した3〜6のポリフェニレンエーテル単位は同じでも異なってもよい。）

5) 酸化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂の平均分子量が0.5モル%以上50モル%以下である請求項4記載の酸化性樹脂材料。

6) 酸化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化性材料であって、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラフ法による分析で、②-メチルフェニール、

- 7 -

樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアルシランスレートおよび/またはトリアルシランスレートを含有することを特徴とする硬化性材料。



(ここで、R₁・R₂・R₃およびR₄は各々独立に水素原子、アリール基またはプロパルギル基であり、R₁〜R₄の少なくとも1つは水素以外であり、かつR₁〜R₄は同一でも異なってもよい。)

7) 硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とが包含された硬化性材料と金属箔とから成る樹脂体であって、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラフ法による分析で、①

- 9 -

成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアルシランスレートおよび/またはトリアルシランスレートを含有することを特徴とする樹脂体。



(ここで、R₁・R₂・R₃およびR₄は各々独立に水素原子、アリール基またはプロパルギル基であり、R₁〜R₄の少なくとも1つは水素以外であり、かつR₁〜R₄は同一でも異なってもよい。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、酸化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、および該樹脂組成物を硬化して得られる硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に関する。

さら本発明は、該硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化性被覆

- 11 -

基板材料として利用しようとした場合、極めて高いハング耐熱性が要求されるため、ポリフェニレンエーテル本来の耐熱性では決して十分とはいえない。即ち、ポリフェニレンエーテルは200℃以上の高温に曝されると変形を起し、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に凹陥用として形成された網格の割離を引き起こす。またポリフェニレンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を有するものの芳香族炭化水素化合物やハロゲン置換炭化水素化合物に対する抵抗性が極めて弱く、これらの溶媒に溶解する。

ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐腐蝕性を改善する方法の一つとして、ポリフェニレンエーテルの鎖中に架橋性の官能基を導入しさらに硬化させて硬化ポリフェニレンエーテルとして利用する方法が提案されているが、今のところ満足すべき解決法は知られていない。

Kurlandは、酸化性のポリフェニレンエーテルとして、2-アリール-6-メチルフェニールまたは2,6-ジアリルフェニールの重合体をJournal of

- 13 -

材料、及び該硬化性樹脂材料を硬化して得られる硬化性材料、並びに該硬化性材料と金属箔とから成る樹脂体に關する。

(従来の技術)

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への傾向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来のフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を基材とした剛性樹脂板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を有している。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目を受け網張り樹脂板への応用が試みられている。

ポリフェニレンエーテルは機械的特性と電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント

- 12 -

Polymer Science 誌、第49巻、267頁(1961)に開示している。しかしながら、これらの樹脂組成では低分子量のみしか得られず、しかも得られたポリマーを空気中に放置すると、2、3週間後硬化して使用不能となる。

米国特許第3281393号および同3422062号には、2,6-ジメチルフェニールと2-アリール-6-メチルフェニールまたは2,6-ジアリルフェニールとの共重合体が開示されている。この共重合体は、分子量は高いものの溶解温度が硬化温度よりも高いため熱成形を行うことは不可能である。かかる成形性の改良方法として米国特許第3422062号においては多量の可塑剤の併用が試みられているが、これはポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性(低誘電率、低誘電正接)を毀うだけでなく、耐熱性、耐腐蝕性の低下にもつながる。またこの硬化体の引張り強度は、実施例7に示されるように28MPaと極めて低い値であり、実用に耐えうるものとは言い難い。

一方米国特許第4634742号には、ビニル樹脂

- 14 -

ポリフェニレンエーテルが示されている。これは、2,6-ジメチルフェニールの置換体を用いて該置換体のメチル基をビニル基に変換するか、またはフェニル基の3,5位にビニル基を導入する方法によって得られるものである。すなわち、このようにして導入されたビニル基は屈曲性の炭素鎖やエーテル結合を介せず直線ポリフェニレンエーテルの芳香環に結合するため、硬化後は可塑性に不足し、極めて脆い材料となつて実用に耐えない。またこのポリマーは炭化反応性が低く、炭素に300℃以上の高温を必要とするという欠点を持っている。

以上のような問題を解決するため、本発明者らは先にプロパルギル基あるいはアリル基で置換されたポリフェニレンエーテル、ならびに三環結合あるいは二環結合を含むポリフェニレンエーテルを発明し、これらが硬化可能であること、そして得られる硬化体は芳香族炭化水素樹脂やハロゲン置換炭化水素樹脂に不溶であり優れた誘電特性を持つことを発見出した(特開第62-224146号、

- 15 -

次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂と

平均置換率 =

$$\frac{\text{アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

(b) トリアリルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシシアヌレート

と含有する樹脂組成物であり、(a)と(b)との和を基体として (a)成分が98~40重量%、(b)成分が2~60重量%である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。



(式中、mは3~6の整数であり、J' は一般式



- 17 -

メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェニール、④2,4,6-トリメチルフェニール、および⑤トリアリルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシシアヌレートが部分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のビニル置換率が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100} \leq 40$$

(ここで(1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をクロロホルムにより23℃で12時間処理した時のクロロホルム抽出率から決定されるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基体として0.01重量%以上5重量%以下であり、かつ該

- 19 -

(a)と(b)の和を基体として (a)成分が98~40重量%、(b)成分が2~60重量%であることを特徴とする硬化性複合材料を提供する。

本発明の第4は、硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化複合材料であつて、該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がクロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成つており、かつ部分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、②2-メチルフェニール、③2,6-ジメチルフェニール、④2,4-ジメチルフェニール、⑤トリアリルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシシアヌレートが部分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のビニル置換率が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100} \leq 40$$

- 21 -

クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が前記一般式(II)で表わされる単位及び、トリアリルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシシアヌレートを含有することを特徴とする硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化性複合材料であつて、該硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が、(a)前記一般式(I)から実質的に導かれる硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂であつて、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂と

平均置換率 =

$$\frac{\text{アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

(b) トリアリルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシシアヌレートを含有しており、

- 20 -

(ここで(1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ該硬化複合材料をクロロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基体として0.01重量%以上5重量%以下であり、かつクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシシアヌレートを含有することを特徴とする硬化複合材料を提供する。

最後に本発明の第5は、硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とが密着された硬化複合材料と金属箔とから成る積層体であつて、該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がクロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂

- 22 -

いのに、本発明の樹脂組成物では平均で表面にべたつきのないフィルムが得られ、取り扱いが容易である。第2の特性は貯蔵安定性に優れる点であり、溶液状態はフィルム状でゲル化するこ
となく長期間保存可能である。そして第3の特性は、ガラス転移温度が低く柔軟性に優れるため、熱成形が行いやすい点にある。

次に本発明の第2である硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の第2について説明する。この硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1として述べた硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を加熱等の方法により硬化することによって得られるものである。

硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がポリフェニレンエーテルおよび、トリアリルイソシアレートおよび/またはトリアリルシアスレートから成る組成物を硬化させたものであるという点については、例えばIRスペクトル法、固体の熱分解能吸熱法(以下NMRと略称する)スペクトル法(いわゆるCP-MAS)、熱分解

- 39 -

はそれぞれ熱分解成分①～⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。上記の熱分解生成物のうち①～④はポリフェニレンエーテルに起因する生成物であり、その生成量については例えば、Journal of Applied Polymer Science誌、第22巻、2891頁(1978)に詳細に報告されている。

本発明の第1として説明した硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物中のトリアリルイソシアレートおよび/またはトリアリルシアスレートの占める割合が大きくなると、それに対応して①～④の生成量に対する⑤の生成量が相対的に減少する。先の不等式で計算される⑤が0.05未満の場合には、トリアリルイソシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレート⑤の値が不足し、樹脂組成物の改善が不十分となると好ましくない。逆に不等式の⑤が40を超えると、樹脂特性が低下したり脆い材料となると好ましくない。

この熱分解ガスクロマトグラフィーに用いられる熱分解の方法は、本発明の発明する上で特に限

- 41 -

-503-

ガスクロマトグラフィー等の分析手法により実現することができ、特に熱分解ガスクロマトグラフィーは非常に有効な解析手段であり、ポリフェニレンエーテルを用いた類似の硬化体の区別も容易に行える。

すなわち、本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を不活性ガス雰囲気下、500℃で4秒間熱分解すると、①2-メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェニール、④2,4,6-トリメチルフェニール、および⑤トリアリルイソシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレートの5種類ないしは6種類の特性的な熱分解生成物が生成し、これらの生成物の間には

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4) + 100} \times 100 \leq 40 \quad (5)$$

という関係が常に成立する。ここで(1)～(5)

- 40 -

定されるものではなく、加熱フィラメント法、加熱等法、高周波誘導加熱法、レーザー加熱法等あらゆる方法が利用可能である。特に高周波誘導加熱法(キュービコントロイドライザー)は非常に迅速な加熱が可能であり、かつ得られる温度が正確で再現性があるため本分析に最適である。

熱分解条件は、特に限定するものではないが、例えば不活性ガス雰囲気下、500℃で4秒間加熱すれば本分析を行うにあたっては十分である。不活性ガスとしてはヘリウムまたは窒素がガスクロマトグラフのキャリアーガスと共通で利用できる。熱分解される際の試料の形状としては、円筒性をよくする目的で微粉末化することが好ましい。

ガスクロマトグラフの分離カラムとしては、上述の5つないし6つの熱分解生成物が完全に分離できるとし、特に限定されるものではないが、メチルシリコン系の非極性カラムないしはこれと同等程度の非極性を有するカラムが最も良好に使用できる。カラムの形状としては充填カラムであってもキャピラリーカラムであっても良く、特

- 42 -

に後者は分離能が優れており良好に使用できる。またカラム温度についても特に限定する趣旨はないが、窒素付近から毎分10℃ないし20℃ずつ昇温するのが分析時間が短縮できて有効である。

本分析でガスクロマトグラフの検出器として利用できるのは、熱伝導型検出器(TCD)と水素化イオン化型検出器(FID)であり、質量分析装置(MS)と接続して熱分解GC/MSとして利用することも可能である。また定性を目的としてフーリエ変換型IR(FT-IR)を検出器代りに用いることもできる。

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造を解析する手法として熱分解ガスクロマトグラフィーと並んで有効な方法は、クロロホルム抽出物の解析である。本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、このうちクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量をクロロホル

- 43 -

ムの代りにクロロホルムを用いて行うこともできるが、この場合抽出物のクロロホルム溶液のNMRスペクトルを測定することにより、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の成分およびその構造を知ることが可能である。本発明にかかわるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物中には、次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルイソシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレートが含まれる。



(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アリル基またはアロパルギル基であり、かつ R_4 の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なってもよい。)

本発明におけるクロロホルム抽出性ポリフェニ

- 45 -

-504-

ム抽出率より決定できる。ここで言うクロロホルム抽出率は、硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をクロロホルム中に23℃で12時間浸漬して得られる固であり、樹脂組成物のクロロホルム浸漬後の量を基準として次式に従って計算される。

$$\text{クロロホルム抽出率} = \frac{\text{クロロホルム浸漬後の重量} - \text{浸漬前の重量}}{\text{クロロホルム浸漬前の重量}} \times 100(\%)$$

クロロホルム抽出率の好ましい値の範囲は0.01重量%以上5重量%以下である。0.01重量%未満の場合は、硬化体が脆くなり好ましくない。逆に5重量%を超えすぎるとは耐薬品性が不十分であり好ましくない。クロロホルムに浸漬させる硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の形状としては、クロロホルムの除去しやすさを考慮してフィルム状または粉末状が好ましい。

クロロホルム抽出率の測定は、クロロホルム

- 44 -

レンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1で述べた硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物のうち硬化過程において硬化反応に十分参与できなかった成分が抽出されたものである。しかし、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成は、必ずしもその硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成と一致するわけではなく、一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレートの比率は問わない。また一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルの平均置換率についても、本発明の第1に示した(a)成分の硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂の平均置換率に一致するわけではない。さらに、(a)成分中のQ'で表わされる水素または2官能性フェニール化合物の残基については、抽出物中に残留できてよく確認できなくとも構わない。これらのクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造装置の手段としては、前述の通りNMRスペクト

- 46 -

ル族が有効であるが、その中でも特に¹³C-NMRが有効である。またIRスペクトル法も利用できる。

以上述べてきた本発明の第2である硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめると、まず第1は、その優れた耐薬品性である。トリアルイルシロキサンスレートおよび/またはトリアルシロキサンスレートを含まないポリフェニレンエーテルのみの硬化体が、トリクロロエチレン中での煮沸により著しく膨潤し、外観の硬化が著しいのに対し、本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は同じ処理を施しても膨潤は小さく、外観の変化も認められなかった。また第2の特徴は、ポリフェニレンエーテルの優れた耐電特性（低誘電率、低誘電正接）が損われていないことであり、プリント基板等の材料として有用である。さらに本発明における硬化反応は、硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂中のアリール基やプロパル基および、トリアルイルシロキサンスレートおよび/またはトリアルシロキサンスレート中のアリール基が有効である。

- 47 -

以上明して用いられる。

本発明の第1に示した硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と上記の基材を硬化させる方法としては、該樹脂組成物を前述のハロゲン置換炭化水素や芳香族炭化水素などのうちから選んだ溶媒または混合溶媒に溶解させ、基材に含浸させた後乾燥する方法がとられる。含浸は通常浸漬（ディッピング）または塗布によって行なわれる。

含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの樹脂組成物や溶媒の異なる複数の溶媒を用いて含浸を繰り返す、最終的に希望とする樹脂組成物および樹脂品に調整することも可能である。本発明の硬化性樹脂組成物に選んだ樹脂組成は、本発明の第1の硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と同様、(a)成分の硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂が98~40重量%、(b)成分のトリアルイルシロキサンスレートおよび/またはトリアルシロキサンスレートが2~60重量%の割合であり、前述の開始剤がさらに第3の成分と

- 49 -

--505--

ル族の付加反応によって起こるため、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂の様に縮合反応に起因する水、ガス等の副生成物が生成せず、均一でポイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴も有する。

次に本発明の第3である硬化性多官能樹脂組成物について説明する。この硬化性樹脂組成物は、本発明の第1として述べた硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とからなる樹脂組成物である。本発明で用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、リレーフェンシングマットなどの各種ガラス布；セラミック繊維布、アスベスト布、金属繊維布およびその複合組成物もしくは天然の繊維繊維布；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維などの合成繊維から得られる繊維または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙-ガラス複合繊維などの天然セルロース系布などが、それぞれ単独で、あるいは2種

- 48 -

して配合してもよい。開始剤の好ましい量は本発明の第1と同様で、(a)成分と(b)成分の和を基準として0.1~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。開始剤の他に目的に応じて前述の充填材や添加剤を配合することもできる。

本発明の硬化性樹脂組成物における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5~90重量%、より好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%に対し、樹脂成分を95~10重量%、より好ましくは90~20重量%、さらに好ましくは80~30重量%とするのがよい。基材が5重量%より少なくすると樹脂組成物の硬化の寸法安定性及び強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると樹脂組成物の電気特性が劣り好ましくない。

以上述べてきた本発明の第3である硬化性樹脂組成物の特徴としては、本発明の第1として述べた硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特性がそのまゝ保たれる。すなわち、その第1の特徴は保たれた耐薬品性、表面の平滑性、べたつきの

- 50 -

無い取扱い性の良さであり、第2に耐腐食安定性であり、第3に優れた熱成形性である。

次に本発明の第4である硬化性樹脂組成物について説明する。この硬化性樹脂組成物は、本発明の第2として述べた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とからなる樹脂組成物であり、特に限定するものではないが、本発明の第3の硬化性樹脂組成物を加熱等の方法により硬化することによって得ることができる。例えば該硬化性樹脂組成物を加熱することによって、所望の厚みの硬化樹脂組成物と同時に熱硬化を行い、樹脂に際して、本発明の第1として述べた硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をフィルム状に成形したものを上述の硬化性樹脂組成物と組み合わせて用いてもよい。また一度接着硬化させた硬化性樹脂組成物と硬化性樹脂組成物および/または硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を組み合わせて新たな樹脂組成物の硬化性樹脂組成物を導くことも可能である。樹脂組成物の硬化は、通常熱プレス等を用い同時に樹脂成形と硬化は、

- 51 -

基材との樹脂組成物であるので、本発明の第2で説明した硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をそのままではあることができる。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物の樹脂成分は、クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とからなる硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、①2-メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェニール、④2,4,6-トリメチルフェニール、および⑤トリアリールシロキサンスレートおよび/またはトリアルシロキサンスレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100 \leq 40} \times$$

(ここで(1)、(2)、(3)、(4)および

- 53 -

--506--

に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。即ち、予め樹脂成形して得た未硬化あるいは半硬化の樹脂組成物を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。形状および硬化は、温度100~350℃で、圧力0.1~1000kg/cm²、時間1分~5時間の範囲、より好ましくは、温度150~300℃で、圧力1~500kg/cm²、時間1分~3時間の範囲で行えばよい。

本発明の硬化性樹脂組成物における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5~90重量%、より好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%に対し、樹脂成分を95~10重量%、より好ましくは90~20重量%、さらに好ましくは80~30重量%とするのがよい。基材が5%より少なくすると硬化性樹脂組成物の寸法安定性及び強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると硬化性樹脂組成物の電気特性が劣り好ましくない。

本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の第2として述べた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と

- 52 -

(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ該硬化性樹脂組成物をクロロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01重量%以上5重量%以下であり、かつ該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアルシロキサンスレートおよび/またはトリアルシロキサンスレートを含有することを特徴としている。



(ここで、R₁、R₂、R₃およびR₄は各々独立に水素原子、アリール基またはプロパルシル基であり、R₁~R₄の少なくとも1つは水素以外で

- 54 -

あり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっている
よい。)

熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析の方法やクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の解析手法等については、本発明の第2の項で述べた通りである。

以上述べてきた本発明の第4である硬化複合材料の特徴としては、本発明の第2で述べた硬化ポリリフエニレンエーテル系樹脂組成物の特徴がそのままではある。すなわち、その第1の特徴は硬化された樹脂品性である。第2の特徴は優れた誘電特性であり、第3に均一でポイドのない成形品が得られるという点である。これに加えて、本発明の硬化複合材料はハンダ耐熱性に優れており、260℃のハンダ密の上で120秒間加熱を繰り返しても何ら外観の变化は認められなかった。また機械強度と寸法安定性(X-YおよびZ方向)にも優れている。これらの特徴は、すなわち、この硬化複合材料がアブリート基板材料、特に多層基板材料として有利に使用できることを示している。

て横割し、新たな鋼製成の隅部材を埋めることも可能である。金属の接合には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

樹脂成形と硬化は、通常熱プレス等を用いた同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。即ち、予め樹脂成形として得た未硬化あるいは半硬化の樹脂体を、熱処理または別の方法で硬化することによって硬化させることができる。硬化および硬化は、温度 100～350℃、圧力 0.1～1000kg/cm²、時間 1分～5時間の範囲、より好ましくは、温度 150～300℃、圧力 1～500 kg/cm²、時間 1分～3時間の範囲で行えばよい。

本研究の樹脂体における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5~90樹脂%、より好ましくは10~80樹脂%、さらに好ましくは20~70樹脂%に対し、樹脂成分を95~100樹脂%、より好ましくは90~20樹脂%、さらに好ましくは80~30樹脂%とするのがよい。基材が5

最後に本発明の第5である積層体について説明する。この積層体は、本発明の第4として上で説明した酸化亜鉛と金属箔とから成る積層体である。本発明に用いられる金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5~200 μm 、より好ましくは~100 μm の範囲である。

本発明の積層体を調べる方法は、特に限定されるものではないが、例えば本発明第3の硬化性複合材料と金属箔とを目的に応じて適切な段階で複合処理し、加熱加圧下に各層間を接合せしめると同時に熱硬化を行うことによって得ることができる。この硬化処理は、装置に依り行うこともできるが、中間層として用いることもできる。また本発明の第1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をフィルム状に成形したものを上層の硬化性複合材料と組合わせて用いてもよい。さらには、一度接着層硬化させた体積膨張ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を上記硬化性複合材料を介して、樹脂組成物と金属箔とを硬化性複合材料を介し

により少なくなると積層体の寸法安定性や強度が十分であり、また型材が90種類より多くなり、積層体の電気特性が劣り好ましくない。

本発明の積層体は、本発明の第4として述べた、
、その特徴および分析方法は本発明の第4の項
述べた通りである。

以上述べてきた本発明の第5である焼成体の特
点としては、本発明の第2で述べた硬化ポリリフ
レンエーテル樹脂組成物の特徴および上記本発
明の第4の硬化増成体の特徴がそのま当てはま
る。なお、その特徴の第1は優れた耐腐品性であ
り、第2は優れた耐熱性であり、第3は均一で
、第4は優れた成形品が得られるという点であり、
これらに加えて、本発明の焼成体は金
属との接着性にも優れていて、以上の特徴はい
ずれも、この焼成体がプリント基板材料、特に多
層の材料として有利に使用できることを示して
る。

〔実 施 例〕
以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

実施例 1~7
硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

30℃、 $0.5g/dl$ のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.57である3官能性ポリフェニレンエーテル【トリス(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンと2,6-ジメチルフエノールから重合したもの。以下PPE-1と略称する。350gをテトラヒドフラン（以下THF）と溶解する。） $1.0g$ に溶解させ、99.0 μ を加えて真空管容瓶下、40℃で1時間反溶させた。続いてアセトン溶液中に沈降させ、乾燥後、200℃で1時間真空乾燥し、 $1.5\text{モル}\% \sim 8\%$ のヘキサン溶液（99.0 μ を加えて）

(日本油脂製鋼バーヘキシン25B) 0.18g をトリクロロエチレン 120ml に溶解して23℃にてキャストニング法により成膜した。このフィルムの厚みは約 100μm で、表面の平滑性に欠れ、べたつきのないものであった。

他の実施例についても同様で、日本植脂固形粉バーベキシン25日を開始期として用いキャステイング法によりフィルム状の植脂固形物を得た。いずれも成膜性に優れ、平滑でべたつきのないフィルムが得られた。

以上のフィルムは、室温で3ヶ月間放置しても、ゲル化は起こらず、良好保存性にも優れたものであった。

炭化ポリワフェニレンエーテル樹脂組成物
上記の方法で得た樹脂組成物のフィルムを12枚
重ね合わせ、真空プレスにより室温から280℃ま
で加熱圧縮し、280℃で30分間保持後、冷却して
厚さ約1mmのシート状炭化ポリワフェニレンエー
テル樹脂組成物を得た。

リルプロマイド30%を加え、40℃のままさらに30分間攪拌した。吸収に水2.8 μ とメタノール2.8 μ の混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。乾燥とメタノール洗浄を5回繰り返した後、80℃で14時間真空乾燥させ、白色粉末状のアリル基置換PPE-1を得た。¹H-NMRにより求めたアリル基の平均置換率は10%であった。また30℃、0.5 μ g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C は0.61であった。

実施例 1、2 及び 4 ～ 7 に於ても α -ブチルリチウムとアリルプロマイドの量を換えることによりアリル基の平均置換率の異なるポリフェニレンエーテルを合成した。

硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂粗成物
表 1 に示した組成で樹脂粗成物を調製した。

実施例3を例にとってその方法を説明する。
平均置換率10%のアリル基置換PE-15.4
g、トリアリルイソシアヌレート(以下TAIC
と略称する)0.6g、開始剤として2,5-ジメチル
-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3

温度が低く流動性に乏しいため、プレス成形は容易であった。得られたシート状硬化物の物性を表2にまとめた。各物性の測定は次に述べる方法により行った。

クロホルム抽出量ポリフェニレンエーテル樹脂組成物図

クロホルム抽出性ポリフェニ
レンエーテル樹脂組成物に
クロホルム - 浸過後
脱溶前の値さ の値さ
クロホルム浸過後の値さ
× 100 (%)

2. フェノール類とTAlCの熱分解生成比
シート状硬化物の微粉末を熱分解ガスクロマト
グラフィーで分析することにより求めた。熱分解

いすれの実施例についてもフィルムのがラス転移

ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の通りである。

(熱分解装置)

日本分析工業 キュリーポイントパイロ

ライザー JHP-35

オーブン温度 300℃

熱分解条件 590℃、4秒

ガスクロマトグラフ)

ヒューレットパッカード 5890A

カラム J & W社 08-1

0.25mm I.D. × 30m

カラム温度 50℃より10℃/分で昇温

キャリアーガス He

検出器 FID

ガスクロマトグラフのピークの測定は、市販の試験管標準として用い、保持時間、質量スペクトルおよびFT-IRスペクトルを比較することにより行った。

フェノール類とTAICの熱分解生成比は次式に従って計算した。

- 63 -

6.3 ~ 6.50ppm (PPE のフェニル基)

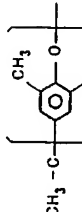
比較例 1 ~ 3

表 1 に示したように、比較例 1 では PPE-1 をそのまま用いて樹脂組成物を調製した。比較例 2 および 3 では、PPE-1 に実施例 3 と同じ方法でアリル基を 0.05% 導入したものをを用いた。実施例 1 ~ 7 と同じ方法で樹脂組成物の成膜を試みたが、いずれも固かなひび割れが多数で、フィルム状にはならなかった。乾燥温度を 23℃ ~ 50℃ と変更することにより成膜は可能となったが、表面の平滑なフィルムは得られなかった。

このフィルムを用いて実施例 1 ~ 7 と同じ方法で熱硬化と硬化物の物性測定を行った。結果を表 2 にまとめた。いずれの場合もアリル基の効果は無いと見られる。これは不十分なため、実施例と比較して耐トリクロロエチレン性が良かった。(以下余白)

- 67 -

表 1 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(1)

	Q	硬化性 PPE の構造				樹脂組成 (重量%)		成膜性
		置換基	置換率 (%)	η_{sp}/C	硬化性 PPE	TAIC	開始剤	
実施例 1			0.6	0.59				○
実施例 2			4	0.60				○
実施例 3			10	0.61				○
実施例 4			19	0.47				○
実施例 5			30	0.45				○
実施例 6			51	0.43				○
実施例 7			78	0.40				○
比較例 1			0	0.57				×
比較例 2			0.05	0.59				×
比較例 3			0.05	0.59		20	3	×

- 68 -

- 510 -

フェノール類とTAICの熱分解生成比 =

$$(5) \quad \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100$$

(式中、(1) は 2-メチルフェノールの、(2) は 2,6-ジメチルフェノールの、(3) は 2,4-ジメチルフェノールの、(4) は 2,4,6-トリメチルフェノールの、(5) は TAIC のそれぞれピーク面積を表す。)

3. ガラス転移温度

示差走査熱量計 (DSC) により求めた。

4. 耐トリクロロエチレン性

シート状硬化物を約 15mm 角に切り出し、トリクロロエチレン中で 5 分間煮沸し、取り出してから 5 分後の重量増加を次式から求めた。また外観の変化を目視により観察した。

重量増加 =

$$\frac{\text{煮沸後の重さ} - \text{煮沸前の重さ}}{\text{煮沸前の重さ}} \times 100(\%)$$

- 64 -

ホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を抽出した。この重クロロホルム溶液を NMR リンアル管に移し ^1H -NMR を測定したところ、いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル類と 2 種類のアリル基が確認された。このうち一方のアリル基は、樹脂組成物の原料として用いた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基と化学シフトが一致した。もう一方のアリル基は TAIC のアリル基であった。主鎖なビークの帰属は次の通りである。

1.9 ~ 2.2ppm (PPE のメチル基)

* 4.5ppm (TAIC の $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)

* 4.8 ~ 5.0ppm (PPE の $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)

* 5.2 ~ 5.4ppm (TAIC の $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)

* 5.6 ~ 6.0ppm (TAIC および PPE の $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)

- 66 -

- 509 -

5. 誘電率、誘電正接

1 MHz で測定を行った。

いずれの実施例についても耐トリクロロエチレン性は良好であり、誘電特性に優れていた。

一方、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造を確認するためには下のような解析を行った。まず炭酸未化した炭化体の FT-IR (基酸反折法) を測定し、いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル骨格の存在を確認した。その主鎖なビークの帰属は次の通りであった。

* 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 6.0, 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 7.0, 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 8.0, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 9.0, 9.1, 9.2, 9.3, 9.4, 9.5, 9.6, 9.7, 9.8, 9.9, 10.0, 10.1, 10.2, 10.3, 10.4, 10.5, 10.6, 10.7, 10.8, 10.9, 11.0, 11.1, 11.2, 11.3, 11.4, 11.5, 11.6, 11.7, 11.8, 11.9, 12.0, 12.1, 12.2, 12.3, 12.4, 12.5, 12.6, 12.7, 12.8, 12.9, 13.0, 13.1, 13.2, 13.3, 13.4, 13.5, 13.6, 13.7, 13.8, 13.9, 14.0, 14.1, 14.2, 14.3, 14.4, 14.5, 14.6, 14.7, 14.8, 14.9, 15.0, 15.1, 15.2, 15.3, 15.4, 15.5, 15.6, 15.7, 15.8, 15.9, 16.0, 16.1, 16.2, 16.3, 16.4, 16.5, 16.6, 16.7, 16.8, 16.9, 17.0, 17.1, 17.2, 17.3, 17.4, 17.5, 17.6, 17.7, 17.8, 17.9, 18.0, 18.1, 18.2, 18.3, 18.4, 18.5, 18.6, 18.7, 18.8, 18.9, 19.0, 19.1, 19.2, 19.3, 19.4, 19.5, 19.6, 19.7, 19.8, 19.9, 20.0, 20.1, 20.2, 20.3, 20.4, 20.5, 20.6, 20.7, 20.8, 20.9, 21.0, 21.1, 21.2, 21.3, 21.4, 21.5, 21.6, 21.7, 21.8, 21.9, 22.0, 22.1, 22.2, 22.3, 22.4, 22.5, 22.6, 22.7, 22.8, 22.9, 23.0, 23.1, 23.2, 23.3, 23.4, 23.5, 23.6, 23.7, 23.8, 23.9, 24.0, 24.1, 24.2, 24.3, 24.4, 24.5, 24.6, 24.7, 24.8, 24.9, 25.0, 25.1, 25.2, 25.3, 25.4, 25.5, 25.6, 25.7, 25.8, 25.9, 26.0, 26.1, 26.2, 26.3, 26.4, 26.5, 26.6, 26.7, 26.8, 26.9, 27.0, 27.1, 27.2, 27.3, 27.4, 27.5, 27.6, 27.7, 27.8, 27.9, 28.0, 28.1, 28.2, 28.3, 28.4, 28.5, 28.6, 28.7, 28.8, 28.9, 29.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 30.1, 30.2, 30.3, 30.4, 30.5, 30.6, 30.7, 30.8, 30.9, 31.0, 31.1, 31.2, 31.3, 31.4, 31.5, 31.6, 31.7, 31.8, 31.9, 32.0, 32.1, 32.2, 32.3, 32.4, 32.5, 32.6, 32.7, 32.8, 32.9, 33.0, 33.1, 33.2, 33.3, 33.4, 33.5, 33.6, 33.7, 33.8, 33.9, 34.0, 34.1, 34.2, 34.3, 34.4, 34.5, 34.6, 34.7, 34.8, 34.9, 35.0, 35.1, 35.2, 35.3, 35.4, 35.5, 35.6, 35.7, 35.8, 35.9, 36.0, 36.1, 36.2, 36.3, 36.4, 36.5, 36.6, 36.7, 36.8, 36.9, 37.0, 37.1, 37.2, 37.3, 37.4, 37.5, 37.6, 37.7, 37.8, 37.9, 38.0, 38.1, 38.2, 38.3, 38.4, 38.5, 38.6, 38.7, 38.8, 38.9, 39.0, 39.1, 39.2, 39.3, 39.4, 39.5, 39.6, 39.7, 39.8, 39.9, 40.0, 40.1, 40.2, 40.3, 40.4, 40.5, 40.6, 40.7, 40.8, 40.9, 41.0, 41.1, 41.2, 41.3, 41.4, 41.5, 41.6, 41.7, 41.8, 41.9, 42.0, 42.1, 42.2, 42.3, 42.4, 42.5, 42.6, 42.7, 42.8, 42.9, 43.0, 43.1, 43.2, 43.3, 43.4, 43.5, 43.6, 43.7, 43.8, 43.9, 44.0, 44.1, 44.2, 44.3, 44.4, 44.5, 44.6, 44.7, 44.8, 44.9, 45.0, 45.1, 45.2, 45.3, 45.4, 45.5, 45.6, 45.7, 45.8, 45.9, 46.0, 46.1, 46.2, 46.3, 46.4, 46.5, 46.6, 46.7, 46.8, 46.9, 47.0, 47.1, 47.2, 47.3, 47.4, 47.5, 47.6, 47.7, 47.8, 47.9, 48.0, 48.1, 48.2, 48.3, 48.4, 48.5, 48.6, 48.7, 48.8, 48.9, 49.0, 49.1, 49.2, 49.3, 49.4, 49.5, 49.6, 49.7, 49.8, 49.9, 50.0, 50.1, 50.2, 50.3, 50.4, 50.5, 50.6, 50.7, 50.8, 50.9, 51.0, 51.1, 51.2, 51.3, 51.4, 51.5, 51.6, 51.7, 51.8, 51.9, 52.0, 52.1, 52.2, 52.3, 52.4, 52.5, 52.6, 52.7, 52.8, 52.9, 53.0, 53.1, 53.2, 53.3, 53.4, 53.5, 53.6, 53.7, 53.8, 53.9, 54.0, 54.1, 54.2, 54.3, 54.4, 54.5, 54.6, 54.7, 54.8, 54.9, 55.0, 55.1, 55.2, 55.3, 55.4, 55.5, 55.6, 55.7, 55.8, 55.9, 56.0, 56.1, 56.2, 56.3, 56.4, 56.5, 56.6, 56.7, 56.8, 56.9, 57.0, 57.1, 57.2, 57.3, 57.4, 57.5, 57.6, 57.7, 57.8, 57.9, 58.0, 58.1, 58.2, 58.3, 58.4, 58.5, 58.6, 58.7, 58.8, 58.9, 59.0, 59.1, 59.2, 59.3, 59.4, 59.5, 59.6, 59.7, 59.8, 59.9, 60.0, 60.1, 60.2, 60.3, 60.4, 60.5, 60.6, 60.7, 60.8, 60.9, 61.0, 61.1, 61.2, 61.3, 61.4, 61.5, 61.6, 61.7, 61.8, 61.9, 62.0, 62.1, 62.2, 62.3, 62.4, 62.5, 62.6, 62.7, 62.8, 62.9, 63.0, 63.1, 63.2, 63.3, 63.4, 63.5, 63.6, 63.7, 63.8, 63.9, 64.0, 64.1, 64.2, 64.3, 64.4, 64.5, 64.6, 64.7, 64.8, 64.9, 65.0, 65.1, 65.2, 65.3, 65.4, 65.5, 65.6, 65.7, 65.8, 65.9, 66.0, 66.1, 66.2, 66.3, 66.4, 66.5, 66.6, 66.7, 66.8, 66.9, 67.0, 67.1, 67.2, 67.3, 67.4, 67.5, 67.6, 67.7, 67.8, 67.9, 68.0, 68.1, 68.2, 68.3, 68.4, 68.5, 68.6, 68.7, 68.8, 68.9, 69.0, 69.1, 69.2, 69.3, 69.4, 69.5, 69.6, 69.7, 69.8, 69.9, 70.0, 70.1, 70.2, 70.3, 70.4, 70.5, 70.6, 70.7, 70.8, 70.9, 71.0, 71.1, 71.2, 71.3, 71.4, 71.5, 71.6, 71.7, 71.8, 71.9, 72.0, 72.1, 72.2, 72.3, 72.4, 72.5, 72.6, 72.7, 72.8, 72.9, 73.0, 73.1, 73.2, 73.3, 73.4, 73.5, 73.6, 73.7, 73.8, 73.9, 74.0, 74.1, 74.2, 74.3, 74.4, 74.5, 74.6, 74.7, 74.8, 74.9, 75.0, 75.1, 75.2, 75.3, 75.4, 75.5, 75.6, 75.7, 75.8, 75.9, 76.0, 76.1, 76.2, 76.3, 76.4, 76.5, 76.6, 76.7, 76.8, 76.9, 77.0, 77.1, 77.2, 77.3, 77.4, 77.5, 77.6, 77.7, 77.8, 77.9, 78.0, 78.1, 78.2, 78.3, 78.4, 78.5, 78.6, 78.7, 78.8, 78.9, 79.0, 79.1, 79.2, 79.3, 79.4, 79.5, 79.6, 79.7, 79.8, 79.9, 80.0, 80.1, 80.2, 80.3, 80.4, 80.5, 80.6, 80.7, 80.8, 80.9, 81.0, 81.1, 81.2, 81.3, 81.4, 81.5, 81.6, 81.7, 81.8, 81.9, 82.0, 82.1, 82.2, 82.3, 82.4, 82.5, 82.6, 82.7, 82.8, 82.9, 83.0, 83.1, 83.2, 83.3, 83.4, 83.5, 83.6, 83.7, 83.8, 83.9, 84.0, 84.1, 84.2, 84.3, 84.4, 84.5, 84.6, 84.7, 84.8, 84.9, 85.0, 85.1, 85.2, 85.3, 85.4, 85.5, 85.6, 85.7, 85.8, 85.9, 86.0, 86.1, 86.2, 86.3, 86.4, 86.5, 86.6, 86.7, 86.8, 86.9, 87.0, 87.1, 87.2, 87.3, 87.4, 87.5, 87.6, 87.7, 87.8, 87.9, 88.0, 88.1, 88.2, 88.3, 88.4, 88.5, 88.6, 88.7, 88.8, 88.9, 89.0, 89.1, 89.2, 89.3, 89.4, 89.5, 89.6, 89.7, 89.8, 89.9, 90.0, 90.1, 90.2, 90.3, 90.4, 90.5, 90.6, 90.7, 90.8, 90.9, 91.0, 91.1, 91.2, 91.3, 91.4, 91.5, 91.6, 91.7, 91.8, 91.9, 92.0, 92.1, 92.2, 92.3, 92.4, 92.5, 92.6, 92.7, 92.8, 92.9, 93.0, 93.1, 93.2, 93.3, 93.4, 93.5, 93.6, 93.7, 93.8, 93.9, 94.0, 94.1, 94.2, 94.3, 94.4, 94.5, 94.6, 94.7, 94.8, 94.9, 95.0, 95.1, 95.2, 95.3, 95.4, 95.5, 95.6, 95.7, 95.8, 95.9, 96.0, 96.1, 96.2, 96.3, 96.4, 96.5, 96.6, 96.7, 96.8, 96.9, 97.0, 97.1, 97.2, 97.3, 97.4, 97.5, 97.6, 97.7, 97.8, 97.9, 98.0, 98.1, 98.2, 98.3, 98.4, 98.5, 98.6, 98.7, 98.8, 98.9, 99.0, 99.1, 99.2, 99.3, 99.4, 99.5, 99.6, 99.7, 99.8, 99.9, 100.0, 100.1, 100.2, 100.3, 100.4, 100.5, 100.6, 100.7, 100.8, 100.9, 101.0, 101.1, 101.2, 101.3, 101.4, 101.5, 101.6, 101.7, 101.8, 101.9, 102.0, 102.1, 102.2, 102.3, 102.4, 102.5, 102.6, 102.7, 102.8, 102.9, 103.0, 103.1, 103.2, 103.3, 103.4, 103.5, 103.6, 103.7, 103.8, 103.9, 104.0, 104.1, 104.2, 104.3, 104.4, 104.5, 104.6, 104.7, 104.8, 104.9, 105.0, 105.1, 105.2, 105.3, 105.4, 105.5, 105.6, 105.7, 105.8, 105.9, 106.0, 106.1, 106.2, 106.3, 106.4, 106.5, 106.6, 106.7, 106.8, 106.9, 107.0, 107.1, 107.2, 107.3, 107.4, 107.5, 107.6, 107.7, 107.8, 107.9, 108.0, 108.1, 108.2, 108.3, 108.4, 108.5, 108.6, 108.7, 108.8, 108.9, 109.0, 109.1, 109.2, 109.3, 109.4, 109.5, 109.6, 109.7, 109.8, 109.9, 110.0, 110.1, 110.2, 110.3, 110.4, 110.5, 110.6, 110.7, 110.8, 110.9, 111.0, 111.1, 111.2, 111.3, 111.4, 111.5, 111.6, 111.7, 111.8, 111.9, 112.0, 112.1, 112.2, 112.3, 112.4, 112.5, 112.6, 112.7, 112.8, 112.9, 113.0, 113.1, 113.2, 113.3, 113.4, 113.5, 113.6, 113.7, 113.8, 113.9, 114.0, 114.1, 114.2, 114.3, 114.4, 114.5, 114.6, 114.7, 114.8, 114.9, 115.0, 115.1, 115.2, 115.3, 115.4, 115.5, 115.6, 115.7, 115.8, 115.9, 116.0, 116.1, 116.2, 116.3, 116.4, 116.5, 116.6, 116.7, 116.8, 116.9, 117.0, 117.1, 117.2, 117.3, 117.4, 117.5, 117.6, 117.7, 117.8, 117.9, 118.0, 118.1, 118.2, 118.3, 118.4, 118.5, 118.6, 118.7, 118.8, 118.9, 119.0, 119.1, 119.2, 119.3, 119.4, 119.5, 119.6, 119.7, 119.8, 119.9, 120.0, 120.1, 120.2, 120.3, 120.4, 120.5, 120.6, 120.7, 120.8, 120.9, 121.0, 121.1, 121.2, 121.3, 121.4, 121.5, 121.6, 121.7, 121.8, 121.9, 122.0, 122.1, 122.2, 122.3, 122.4, 122.5, 122.6, 122.7, 122.8, 122.9, 123.0, 123.1, 123.2, 123.3, 123.4, 123.5, 123.6, 123.7, 123.8, 123.9, 124.0, 124.1, 124.2, 124.3, 124.4, 124.5, 124.6, 124.7, 124.8, 124.9, 125.0, 125.1, 125.2, 125.3, 125.4, 125.5, 125.6, 125.7, 125.8, 125.9, 126.0, 126.1, 126.2, 126.3, 126.4, 126.5, 126.6, 126.7, 126.8, 126.9, 127.0, 127.1, 127.2, 127.3, 127.4, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.0, 128.1, 128.2, 128.3, 128.4, 128.5, 128.6, 128.7, 128.8, 128.9, 129.0, 129.1, 129.2, 129.3, 129.4, 129.5, 129.6, 129.7, 129.8, 129.9, 130.0, 130.1, 130.2, 130.3, 130.4, 130.5, 130.6, 130.7, 130.8, 130.9, 131.0, 131.1, 131.2, 131.3, 131.4, 131.5, 131.6, 131.7, 131.8, 131.9, 132.0, 132.1, 132.2, 132.3, 132.4, 132.5, 132.6, 132.7, 132.8, 132.9, 133.0, 133.1, 133.2, 133.3, 133.4, 133.5, 133.6, 133.7, 133.8, 133.9, 134.0, 134.1, 134.2, 134.3, 134.4, 134.5, 134.6, 134.7, 134.8, 134.9, 135.0, 135.1, 135.2, 135.3, 135.4, 135.5, 135.6, 135.7, 135.8, 135.9, 136.0, 136.1, 136.2, 136.3, 136.4, 136.5, 136.6, 136.7, 136.8, 136.9, 137.0, 137.1, 137.2, 137.3, 137.4, 137.5, 137.6, 137.7, 137.8, 137.9, 138.0, 138.1, 138.2, 138.3, 138.4, 138.5, 138.6, 138.7, 138.8, 138.9, 139.0, 139.1, 139.2, 139.3, 139.4, 139.5, 139.6, 139.7, 139.8, 139.9, 140.0, 140.1,

*○……外觀に変化は無かった。
×……膨れ、反りが認められた。

	硬化温度 (℃)	クロホルム抽出性 PPE樹脂組成物量 (%)	フェノール類と TAICの熱 分解生成比 (%)	ガラス転移温度 (℃)	耐トリクロロエチレン性 重量増加 (%)	試験電圧 (1W/2)	試験電率 (1W/2)	試験電圧 (1W/2)	試験電率 (1W/2)
実施例8	200	2.1	0.18	225	10.2	○	2.6	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
実施例9	200	3.1	3.1	206	10.1	○	2.6	1.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}
実施例10	200	3.5	4.3	205	10.9	○	2.6	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}
実施例11	200	2.7	5.4	203	11.2	○	2.6	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}
比較例4	280	1.9	0.25	204	21.7	×	2.6	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}

表 4 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (4)

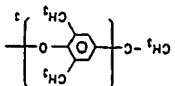
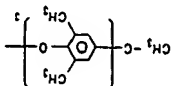
	硬化性 PPEの製造	置換型 置換率 (%)	η_{sp}/C 硬化性 PPE	樹脂組成 (重量%) TAIC 開始剤	成膜性 温度 (℃)	ガラス転移 温度 (℃)
実施例8		7	0.39	90	10	3
実施例9		13	0.41			
実施例10		19	0.35			
実施例11		26	0.33			
比較例4		0.05	0.91			
実施例8		7	0.39	90	10	3
実施例9		13	0.41			
実施例10		19	0.35			
実施例11		26	0.33			
比較例4		0.05	0.91			

表 3 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (4)

実施例12~18
硬化性複合材料
表5に示した如く、アリル基置換ポリフェニレンエーテルと基材との重合化を行った。実施例12~18では、それぞれ実施例2~6と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用い、同じ樹脂組成で行った。実施例17~19では、それぞれ実施例8~10と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用い、同じ樹脂組成で行った。実施例19を代表例として、その重合化の方法を説明する。

アリル基の平均置換率が10%、粘度数 η_{sp}/C が0.81であるアリル基置換PPE - 20g、TAIC 0.22g、開始剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-エチルパーオキシ)ヘキシン-3(日本酸素製)型パーヘキシン25B)6.7gをトリクロロエチレン 1.0gに溶解させた。この溶液を、目付 105g/㎡のガラスクロスを通して溶液を行い、23℃で12時間固乾し、さらに80℃で8時間真空乾燥させた。得られた硬化性複合材料のガラスクロスの重量分率は50%であった。この硬化性

複合材料は表面の平滑性に優れ、へたつきのないものであった。また至適で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性にも優れていた。

実施例12、14~18についてもまったく同様に行った。実施例17、18では目付48g/㎡のガラスクロスを用いて基材の重量分率が30%の硬化性複合材料を得た。実施例19ではガラスクロスの代りに目付48g/㎡の石英クロスを用いた。いずれも硬化性と防食安定性に優れたものであった。

硬化性複合材料および製造法

上記の方法で得た硬化性複合材料を12枚重ね合わせ、その両面に35μmの厚さを置いてプレス成形機により至適から200℃まで100kg/㎡の圧力で加熱圧縮し、200℃で30分保持後、冷却して厚さ約1.6mmの樹脂体を得た。ただし実施例12では硬化条件を220℃×30分とした。また実施例15、16では樹脂を用いずに硬化を行った。得られた樹脂体および硬化性複合材料の物性を表6にまとめた。各物性の測定は次に述べる方法により行った。

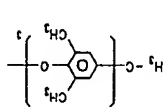
1. 耐トリクロロエチレン性
樹脂を除去した樹脂体、または硬化性複合材料を25mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、取り出してから5分後の重量増加を次式から求めた。また外観の変化を目視により観察した。

重量増加率
= $\frac{\text{煮沸後の重さ} - \text{煮沸前の重さ}}{\text{煮沸前の重さ}} \times 100(\%)$

2. 誘電率、誘電正接
1MHzで測定を行った。
3. ハンダ耐熱性
樹脂を除去した樹脂体、または硬化性複合材料を25mm角に切り出し、260℃のハンダ浴中に120秒間浮かべ、外観の変化を目視により観察した。

4. 耐溶剤引剥し強さ
樹脂体から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、樹脂面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して直角になる方向に50mm/分の速度

表 5 硬化性複合材料 (1)

実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19		硬化性 P P E の構造											
									Q	置換基 (%)	η _{sp} /C	PPE 硬化性	TAIC 開始剤				種類	重量%	成膜性	
													樹脂組成 (重量%)							
													材							
フェニル	4	0.60	90	10	3	3	石炭クロス	30	○	○	○	○	○	○	○	○				
フェニル	10	0.61	90	10	3	3	ガラスクロス	50	○	○	○	○	○	○	○	○				
フェニル	19	0.47	90	10	3	3	ガラスクロス	50	○	○	○	○	○	○	○	○				
フェニル	30	0.45	90	10	3	3	ガラスクロス	50	○	○	○	○	○	○	○	○				
フェニル	51	0.43	90	10	3	3	ガラスクロス	50	○	○	○	○	○	○	○	○				
フェニル	7	0.39	90	10	3	3	ガラスクロス	30	○	○	○	○	○	○	○	○				
フェニル	13	0.41	90	10	3	3	ガラスクロス	30	○	○	○	○	○	○	○	○				
フェニル	19	0.35	90	10	3	3	石炭クロス	30	○	○	○	○	○	○	○	○				

(発明の作用および効果)

本発明の第1である硬化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特性をまとめると、まず第1にキャスティング法による成形性に優れている点である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などの通常広く用いられているポリフェニレンエーテルでは、溶融成形性がほとんど無いために、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートと混合しても強度のある表面の平滑なフィルムを得ることができない。これに対し本発明の樹脂組成物が極めて優れているために本発明の樹脂組成物が用いても強度、表面性に優れたフィルムを得ることができた。しかも表面のべたつきが無く取り扱いにも優れていた。次に第2の特性は耐腐食性に優れている点であり、例えばフィルム状態でゲル化することなく室温にて3ヶ月間保存可能であった。第3の特性は、ガラス転移温度が低く硬

動性に優れるため、熱成形が行いやすい点にある。これはトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが可塑剤としての効果を発揮するためであり、組成を適度に選ぶことによって80~160℃という低いガラス転移温度が実現できた。

本発明の第2である硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特性は、第1に耐薬品性に優れる点である。これはトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートの効果と、ポリフェニレンエーテルに導入されたアリル基および/またはプロパルギル基の効果の両方の効果によるものであり、両者のうちどちらか一方の効果だけけるとトリクロロエチレン中での薬液により劣しい耐腐食性の変化が認められた。第2の特性はポリフェニレンエーテルの優れた耐熱特性(低誘電率、低熱膨張率)が損われていないことである。また、本発明における硬化反応は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアリル基とプロパルギル基および、トリアリルイソシアヌレー

トおよび/またはトリアリルシアヌレート中のアリル基の付加反応によって起こるため、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂の様に重合反応に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でポイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特性もある。

本発明の第3である硬化性複合材料の特性としては、本発明の第1で述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特性がそのままではある。すなわち、その第1の特性は優れた成形性、表面の平滑性、べたつきの無い取り扱い性の良さであり、第2に耐腐食性であり、第3に優れた成形性である。

本発明の第4である硬化複合材料の特性としては、本発明の第2で述べた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特性がそのままではある。すなわち、その第1の特性は優れた耐薬品性であり、第2の特性は優れた耐熱特性であり、第3に均一でポイドのない成形品が得られるという点である。これに加えて、本発明の硬化複合材料は

表 6 硬化複合材料および樹脂特性 (1)

実施例	硬化温度 (℃)	樹脂組成物	硬化率 (%)	ガラス転移温度 (℃)	熱膨張係数 (10 ⁻⁶ /℃)	熱収縮係数 (10 ⁻⁶ /℃)	熱安定性 (h)	耐熱性 (h)	耐腐食性 (h)	成形性
実施例12	220	有	6.8	3.0	2.0×10 ⁻³	3.0	1.5	○	○	1.5
実施例13	200	有	3.0	3.0	2.0×10 ⁻³	3.0	1.8	○	○	1.8
実施例14	200	有	3.2	3.0	2.0×10 ⁻³	3.0	1.9	○	○	1.9
実施例15	200	無	2.7	3.0	2.5×10 ⁻³	3.0		○	○	
実施例16	200	無	2.9	3.0	2.5×10 ⁻³	3.0		○	○	
実施例17	200	有	6.4	2.8	2.0×10 ⁻³	2.8	1.7	○	○	1.7
実施例18	200	有	3.2	2.8	2.0×10 ⁻³	2.8	1.7	○	○	1.7
実施例19	200	有	2.1	2.9	2.5×10 ⁻³	2.9	1.8	○	○	1.8

* ○……外観に劣化は無い。

特開平 4-88055(27)

の材料として有利に使用できる。これら以外の用途としては、半導体封止材料、衛星放送用アンテナ基材、VLSI用絶縁膜、電子レンジ用材料、耐熱性塗層剤等が挙げられる。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 野崎 謙 也